

#### (54) PRODUCTION OF FERRITE RAW MATERIAL

(11) 2-212319 (A) (43) 23.8.1990 (19) JP

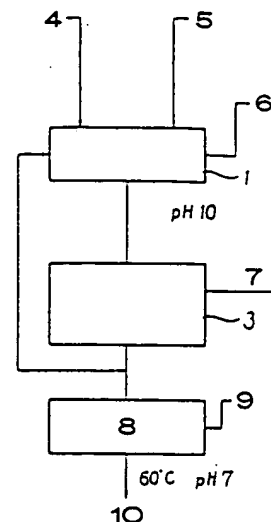
(21) Appl. No. 64-31508 (22) 10.2.1989

(71) NEC CORP (72) SHUNICHI EMA(2)

(51) Int. Cl<sup>5</sup>. C01G49/00

**PURPOSE:** To highly concentrate the solution of ferrite raw material in the production process thereof where iron (II)-contg. waste water is neutralized with an alkali agent to produce hydroxide, which is concentrated to produce the source material of ferrite, by adding a specific amt. of iron (III) in the neutralization process.

**CONSTITUTION:** Calcium hydroxide is added to the iron (II)-contg. waste water in a neutralization tank 1 to produce a precipitate slurry contg. iron (II) hydroxide, which is separated from the liquid in a separatory thickener 3. The obtd. iron (II) hydroxide is used as the source or a part of the source material of ferrite. In this process, a portion of the iron (II) hydroxide obtained in the thickener 3 and iron (III) is added to the neutralization tank 1 in a manner that the amt. of iron (III) in the tank 1 is less than twice by weight as that of iron (II). Thereby, the solution can be concentrated to high concentration, so that the capacity of the reaction tank to produce ferrite can be reduced, which saves not only the area for installation but energies required for mixing, heating, etc.



4: waste water, 5: iron (III) solution, 6: calcium hydroxide.  
7: separated liquid, 8: reaction tank to produce ferrite.  
9: iron (III) solution, 10: ferrite

#### (54) PRODUCTION OF IRON NITRIDE HAVING HIGH MAGNETISM

(11) 2-212320 (A) (43) 23.8.1990 (19) JP

(21) Appl. No. 64-32793 (22) 14.2.1989

(71) MITSUBISHI STEEL MFG CO LTD(2) (72) KIMIYUKI JINNO(2)

(51) Int. Cl<sup>5</sup>. C01G49/00, C23C14/48, H01F41/14

**PURPOSE:** To produce  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  as pure as possible by a rather feasible method by injecting ions into an iron thin film on a nonmagnetic substrate with using different kinds of N ions for several times.

**CONSTITUTION:** In a single crystal iron thin film formed on a nonmagnetic substrate, e.g. MgO single crystal substrate, by epitaxial growth, nitrogen ions ( $\text{N}^-$ ) and successively nitrogen ions ( $\text{N}_2^+$ ) are injected. In one embodiment of this process, the  $\text{N}^-$  ions are injected so that the nitrogen ion concentration is maximum at the depth of 3/4 thickness of the iron thin film from its surface. Then the successive ion injection of  $\text{N}_2^+$  ions is performed in a manner that the total concentration of nitrogen ions from the first injection of  $\text{N}^-$  ions above described to the second and successive injections of  $\text{N}_2^+$  ions has a distribution of trapezoid shape versus the thickness direction of the film. Thereby,  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  and precursors of  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  are produced as the main phase in the iron thin film.

#### (54) REFORMED MAGNETIC OXIDE POWDER

(11) 2-212321 (A) (43) 23.8.1990 (19) JP

(21) Appl. No. 64-32311 (22) 10.2.1989

(71) MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD (72) YOSHIAKI SAWADA(2)

(51) Int. Cl<sup>5</sup>. C01G49/02

**PURPOSE:** To improve the wear resistance, sliding properties and electrical conductivity of the reformed magnetic oxide powder by coating the surface of the magnetic oxide with graphite.

**CONSTITUTION:** The reformed magnetic oxide powder is the magnetic oxide powder having the surface coated with graphite. As the magnetic oxide powder,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , etc., obtd. by a normal acicular goethite method are used and transition metals such as Fe, Co and Ni or their alloys are used; the grain size is suitably regulated to  $\leq 1\mu$ . The formation of the coating of graphite can be executed by the method of bringing the surface of the oxide powder into contact with hydrocarbon or water gas and decomposing it. At this time, for  $>600^\circ\text{C}$  reaction temp., besides the reaction of forming graphite, sintering occurs between the oxides to tend to deteriorate the magnetic properties, so that it is not preferable.

## ⑫ 公開特許公報(A)

平2-212320

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>C 01 G 49/00  
C 23 C 14/48  
H 01 F 41/14

識別記号

Z

庁内整理番号

8618-4G  
8520-4K  
7354-5E

⑭ 公開 平成2年(1990)8月23日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全6頁)

⑮ 発明の名称 高い磁性を有する窒化鉄の製造方法

⑯ 特 願 平1-32793

⑰ 出 願 平1(1989)2月14日

⑱ 発 明 者 神 野 公 行 東京都江東区東雲1-9-31 三菱製鋼株式会社技術開発センター内

⑲ 発 明 者 岡 本 祥 一 新潟県長岡市大島本町2-8-20

⑲ 発 明 者 中 島 健 介 新潟県見附市上新田町466-8

⑳ 出 願 人 三菱製鋼株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番2号

㉑ 出 願 人 岡 本 祥 一 新潟県長岡市大島本町2丁目8番地20

㉑ 出 願 人 中 島 健 介 新潟県見附市上新田町466番8

㉒ 代 理 人 弁理士 小松 秀岳 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

高い磁性を有する窒化鉄の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 非磁性の基板上に形成されている鉄薄膜に、

窒素イオン(N<sup>+</sup>)を注入し、続いて窒素イオン(N<sub>2</sub><sup>+</sup>)を注入し、所定の組成の窒化鉄とすることを特徴とする高い磁性を有する窒化鉄の製造方法。

(2) 非磁性基板が酸化マグネシウムの単結晶であり、その上に形成されている鉄薄膜が、エピタキシャル成長させた鉄単結晶であることを特徴とする上記請求項(1)記載の高い磁性を有する窒化鉄の製造方法。

(3) 窒素イオン(N<sup>+</sup>)のイオン注入工程において、鉄薄膜の厚さ方向で表面から3/4の深さに窒素イオン濃度が極大になるように注入し、次の窒素イオン(N<sub>2</sub><sup>+</sup>)の注入は、上記窒素イオン(N<sup>+</sup>)の注入による窒素イオン濃度と、2回目以降の窒素イオン(N<sub>2</sub><sup>+</sup>)

の注入による窒素イオン濃度との和が鉄薄膜中で台形分布(第1図参照)となるように注入することを特徴とする上記請求項(1)または(2)記載の高い磁性を有する窒化鉄の製造方法。

(4) 窒素イオン(N<sup>+</sup>およびN<sub>2</sub><sup>+</sup>)の注入の結果、鉄薄膜中の生成物が、Fe<sub>8</sub>N<sub>2</sub>およびFe<sub>8</sub>N<sub>2</sub>形成前段階組成物が主相となるようにすることを特徴とする上記請求項(1)ないし(3)の何れかに記載の高い磁性を有する窒化鉄の製造方法。

(5) 上記請求項(3)に記載の製造方法で製造した窒化鉄薄膜を、熱処理することによって飽和磁化の値を増大させることを特徴とする高い磁性を有する窒化鉄の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、高磁性、特に、高い飽和磁化の値を有する窒化鉄の製造方法に係る。

〔従来の技術〕

高い磁性を有する窒化鉄に関する研究は、1972年「固体物理、vol 7, No. 9, 3~15頁（高橋実著）」に発表されて以来、現存する磁性材料としては最高の飽和磁化を有する材料として注目され、多くの研究がなされてきた。その製造は、 $\text{NH}_3$ と $\text{H}_2$ の混合ガス雰囲気を約500℃付近に保持し、純鉄と反応させ $\text{N}_2$ を拡散させて過飽和状態として焼入れ、続いて300℃付近で焼鈍して針状に $\alpha''\text{-Fe}_8\text{N}_2$ を析出させていた。しかし $\alpha''\text{-Fe}_8\text{N}_2$ は準安定相であるため、熱処理で単相とする事は困難であり、化学的溶媒による抽出もほとんど不可能であった。

そこで高橋は十分に清浄に保ったベルヂャー内に99.999%の $\text{N}_2$ ガスを $2 \times 10^{-3} \sim 7 \times 10^{-3}$  Torr減らし、鉄を蒸発させて $\alpha''\text{-Fe}_8\text{N}_2$ の形成を試みた。この試みでも蒸着後に得られたものは、 $\alpha\text{Fe (b.c.c.)} + \alpha''\text{Fe}_8\text{N}_2$  (b.c.t.)の二相共存であった。

その後多くの研究者が反応性スパッタ法、イオンプレーティング法、粉末法、プラズマ法等

ビタキシャル成長させた鉄単結晶である、上記(1)項記載の高い磁性を有する窒化鉄の製造方法。

(3) 窒素イオン( $\text{N}^+$ )のイオン注入工程において、鉄薄膜の厚さ方向で表面から3/4の深さに窒素イオン濃度が極大になるように注入し、次の窒素イオン( $\text{N}_2^+$ )の注入は、上記窒素イオン( $\text{N}^+$ )の注入による窒素イオン濃度と、2回目以降の窒素イオン( $\text{N}_2^+$ )の注入による窒素イオン濃度との和が鉄薄膜中で台形分布(第1図参照)となるように注入する、上記(1)項または(2)項記載の高い磁性を有する窒素鉄の製造方法。

(4) 窒素イオン( $\text{N}^+$ および $\text{N}_2^+$ )の注入の結果、鉄薄膜中の生成物が、 $\text{Fe}_8\text{N}_2$ および $\text{Fe}_8\text{N}_2$ 形成前段階組成物が主相となるようにする上記(1)項ないし(3)項の何れかに記載の高い磁性を有する窒化鉄の製造方法。

(5) 上記(3)項に記載の製造方法で製造した窒化鉄薄膜を、熱処理することによって飽和磁

を用いて、 $\text{Fe}_8\text{N}_2$ の形成を試みてきたが、純粋な形で抽出するに至っていない。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、比較的实施し易い方法によって、できるだけ純粋な $\text{Fe}_8\text{N}_2$ を製造しようとするものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は半導体に対する不純物添加法として発達してきたイオン注入法を用いて体心正方晶(b.c.t.c=6.29Å、c/a=1.10)の $\text{Fe}_8\text{N}_2$ の形成を行なった。

すなわち、本発明の構成は、下記のとおりの高い磁性を有する窒化鉄の製造方法である。

(1) 非磁性の基板上に形成されている鉄薄膜に、窒素イオン( $\text{N}^+$ )を注入し、続いて窒素イオン( $\text{N}_2^+$ )を注入し、所定の組成の窒化鉄とする、高い磁性を有する窒化鉄の製造方法。

(2) 非磁性基板が酸化マグネシウムの単結晶であり、その上に形成されている鉄薄膜が、エ

化の値を増大させる高い磁性を有する窒化鉄の製造方法。

近年のイオン注入法は高濃度に注入でき、添加深さを高制度に制御でき、しかも室温で熱溶解度以上に高濃度注入ができる特徴をもっている。

しかし単に窒素イオンを規定量鉄薄膜中に注入しても、注入された窒素イオンは薄膜中でガウス分布をとって存在するために、目的とする $\text{Fe}_8\text{N}_2$ は、それを形成するに適した窒素イオン濃度をもつ限定された領域にしか存在しなくなり、実用材料としては好ましくない。

このような欠点を克服するために、本発明では注入窒素イオンの種類、加速電圧、注入量を変えて複数回注入する事により、第1図に示すように、基板(サブストレート)上の鉄薄膜の厚さ方向に窒素濃度の一定の領域を出現させることに特徴がある。

第1図において曲線1はイオン注入装置の放電部でイオン化された窒素イオンは、次々と加

速管で連続加速され、所定の加速電圧に加圧される。続いてマスアナライザ部に達した窒素イオンは、磁界強度を変化させることにより  $N^+$  と  $N_2^+$  に分離することができる。先ず最初に  $N^+$  を磁界により  $90^\circ$  に曲げ、次の Q P (クオドロ・ポール) 部へ送り込まれ、更にデフレクター部で中性粒子を除去するため直流電圧をかけ  $7^\circ$  曲げて、鉄薄膜面へ送る。

窒素イオンが鉄薄膜中に叩き込まれると単位電荷量 (電流) が記録され、これを積分計算してイオン注入量を知ることができる。必要注入量は形成しようとおもう組成から必要窒素量を算出し、次にイオン注入法で得られる窒素のガウス分布図 (例えば第4図) と照合して、第1図にみるような分布曲線を計算により作る。第1図の 1、2、3 の各分布曲線は表1の注入順序 1、2、3 に相当し、この各曲線の積分された結果が第1図の中に示される台形の曲線であり、この曲線の上部平坦部の窒素濃度が所望組成のそれと一致しなくてはならないことは当然

る点に特徴があり、鉄薄膜の底部に注入するには窒素イオン ( $N^+$ ) を選ぶ。この場合窒素は炭素と殆ど似た質量を有するため、炭素の分離を充分に行なわねばならない。

#### 【実施例】

次に本発明の詳細を実施例で説明するが、これに限定されるものではない。

#### 実施例 1

20mm×20mmの MgO 単結晶基板上に、Ar 圧 0.3Pa、高周波電力 400W で鉄の単結晶膜を形成した。膜面の X 線回折から (100) 方位に配向されている事を確認した。次に表1で示す条件でイオン注入を行なった。

表 1

注入 順序	注入イオン	加速電圧 (keV)	平均投射飛程 (Å)	注入量 (ions/ cm <sup>2</sup> )
1	$N^+$	130	1475	$10.6 \times 10^{16}$
2	$N_2^+$	140	775	$2.2 \times 10^{16}$
3	$N_2^+$	80	450	$1.2 \times 10^{16}$

である。こうして分布曲線が決まれば、こうした曲線を鉄薄膜中に形成するのに必要な窒素イオンの種類、加速電圧、それによる窒素イオンの平均投射飛程 (平均侵入深さ)、注入量が決定される。窒素イオンの選択法は上述したが、平均投射飛程は加速電圧に依存する。

MgO 単結晶基板上のエピタキシャル成長させた鉄薄膜は (100) に配向した単結晶の薄膜であり、これに注入された窒素イオンは第2図にみる如く C 軸に選択的に入り、C 軸を若干伸ばした形の b.c.c. 構造か、規定の N 位置にきちんと入っていない前段階組織 (マルテンサイト組織とも呼ぶ) となる。

前述の他の種々の製造方法では窒素量の正確な制御ができないため、Fe-N<sub>2</sub> より安定な Fe<sub>3</sub>N、Fe<sub>2</sub>N や FeN といった、目的とする Fe-N<sub>2</sub> より高次の窒化物ができてしまう。

しかし本発明の製造方法は注入する窒素イオンの注入エネルギーの他に、その種類を選択す

注入後の試料を高感度試料振動型磁束計で測定した結果を第3図に示す。

比較例としてイオン注入前の試料の飽和磁化の値 ( $\sigma$ ) を示した。両者の  $\sigma$  値の比は注入後  $\sigma$  / 注入前  $\sigma = 1.15$  であった。

#### 実施例 2

MgO の単結晶基板上に鉄の単結晶膜を 2000 Å の厚さで形成し、これに窒素イオンを加速電圧 140keV、注入量  $4 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> ( $N_2^+$ ) の条件で注入した。この膜の窒素イオンの注入状態をオージェ・デプス・プロファイリングで深さ方向に調べた結果を第4図に示す。

第4図では横軸は Ar ガスによるスパッタ時間で示しているが、これは試料の厚さ方向の距離と比例している。

試料最表面は酸素の付着が認められる。深さ方向のほぼ中心付近で窒素濃度が凡そ 10% 程度であることが判り、この付近での鉄濃度との比較から Fe-N<sub>2</sub> に相当することが判る。

この試料を注入直後と、 $5 \times 10^{-7}$  Torr の真空

中で 150℃、2 時間の熱処理を行なった後の X 線回折図を第 5 図に示す。第 5 図 a は窒素イオンの注入前で、第 5 図 b は注入後を示す。エビタキシャルに成膜された Fe の (200) 面回折線は窒素イオンの注入により Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> の強い (004) 面反射と弱い残留 Fe の (200) 反射に分離した。さらに回折強度を上げると第 5 図 C に示すように  $2\theta = 28^\circ$  付近に Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> の (002) 反射が認められ、Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> の形成を裏付けた。(004) 面の反射は窒素イオン注入後には明瞭な回折線は認められず、熱処理後にははっきりする。このことは窒素イオン注入のままで Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> 格子をきっちりと形成していない領域も熱処理により Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> 格子を形成する領域へと変わることの意味する。第 4 図のオーグメント分析にみるようにイオン注入後の窒素の分布はゆるやかな勾配を示し、その局所的な領域で調べるなら、Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> 格子をきっちりと形成していない領域が存在することも理解できる。

〔発明の効果〕

以上述べた如く、本発明方法による Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> 化合物は極めて高い飽和磁化を有し、磁気ヘッド材料、磁気遮蔽材料等軟質磁性材料としての広い用途が見込まれる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、本発明の窒化鉄の薄膜中の窒素濃度の一例を示すグラフ、

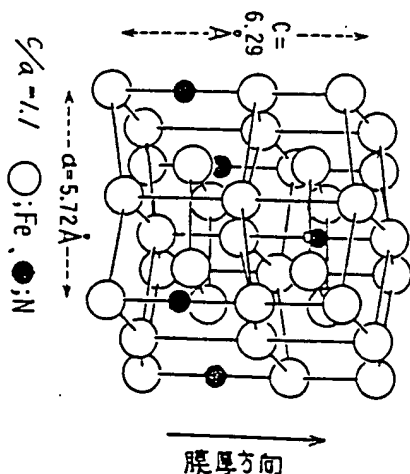
第 2 図は、窒素が入った鉄の結晶構造を示す模式図、

第 3 図は、磁場の強さと飽和磁化の値の関係を示すグラフ、

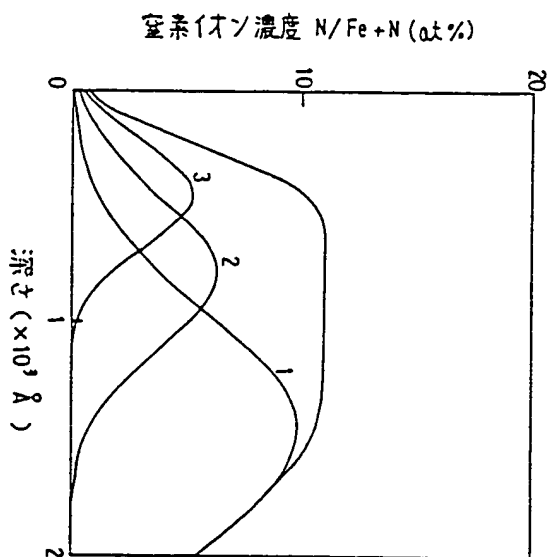
第 4 図は実施例 2 の窒化鉄薄膜の深さ方向の成分の濃度分布を示すグラフ、

第 5 図 a ~ c は上記薄膜の X 線回折図である。

特許出願人 三菱製鋼株式会社  
代理人 弁理士 小松 秀 岳  
代理人 弁理士 旭 宏  
代理人 弁理士 加々美 紀雄



第 2 図



第 1 図

図 3

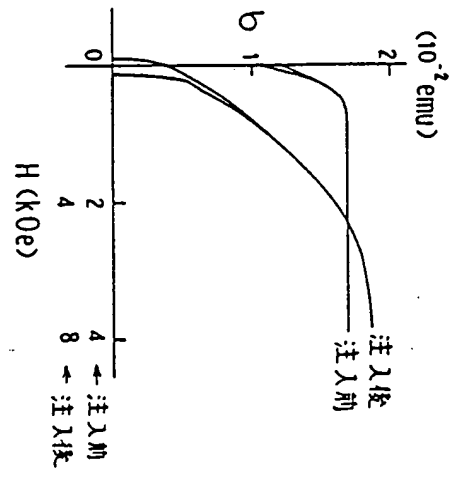


図 4

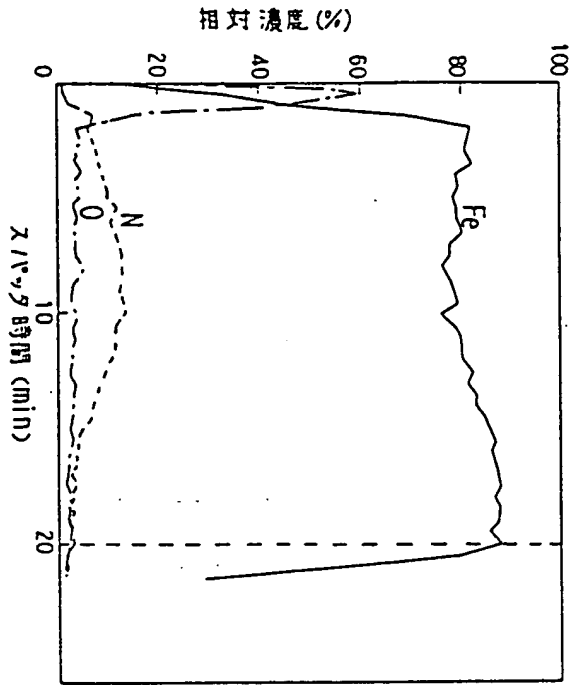


図 5 a

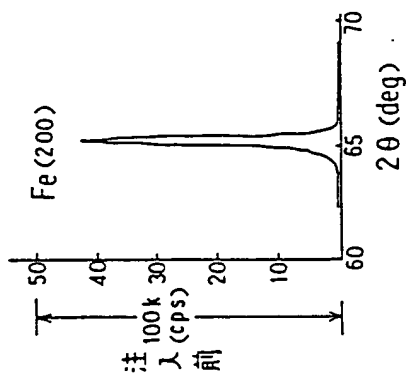
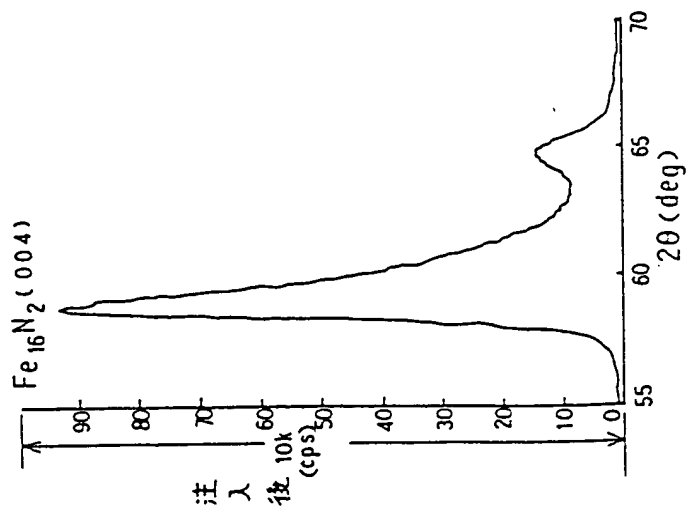


図 5 b



オ 5 図 c

